

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520090153326

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

金属纳米粒子介导的电化学长程
电子转移研究

Investigation of Metal Nanoparticle Mediated
Electrochemical Long Range Electron Transfer

刘 锋

指导教师姓名: 毛秉伟 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 10 月

论文答辩日期: 2012 年 12 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 10 月

Investigation of Metal Nanoparticle Mediated Electrochemical Long Range Electron Transfer

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By

Feng Liu

Supervised by

Prof. Bing-Wei Mao

Department of Chemistry

Xiamen University

October, 2012

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	i
第一章 绪论.....	1
§ 1.1 电子转移理论基础.....	1
§ 1.1.1 电子转移的研究意义及历程.....	1
§ 1.1.2 电子转移反应的理论模型.....	3
§ 1.1.3 影响电子转移速率的因素.....	7
§ 1.1.4 涉及电子转移的研究领域.....	9
§ 1.2 金属纳米粒子的合成及对电极的组装.....	14
§ 1.2.1 纳米粒子的合成.....	22
§ 1.2.2 纳米粒子在电极表面的组装.....	18
§ 1.2.3 纳米粒子电极的应用.....	22
§ 1.2.4 纳米粒子电极的表征技术.....	26
§ 1.3 金属纳米粒子对长程电子转移的增强.....	28
§ 1.3.1 纳米粒子的基本特性.....	28
§ 1.3.2 纳米粒子对非电活性 SAM 层电子转移的作用.....	30
§ 1.3.3 纳米粒子在长程电子转移过程中的作用.....	37
§ 1.4 本论文的研究思路和目标.....	41
参考文献.....	44
第二章 实验.....	72
§ 2.1 实验试剂、气体及常规仪器.....	72
§ 2.1.1 试剂.....	72
§ 2.1.2 常规仪器和清洁方法.....	73
§ 2.2 电极.....	74
§ 2.2.1 单晶电极.....	74
§ 2.2.2 电化学实验用的多晶电极.....	77
§ 2.2.3 辅助电极 (CE) 和参比电极(RE).....	77
§ 2.3 电解池和氧化还原电对体系.....	78
§ 2.3.1 电解池.....	78

§ 2.3.2 氧化还原电对.....	80
§ 2.4 仪器和实验方法.....	81
§ 2.4.1 电化学实验表征.....	81
§ 2.4.2 STM 实验表征.....	81
§ 2.4.3 透射电子显微镜(TEM)表征.....	83
§ 2.4.4 X 射线光电子能谱仪.....	87
§ 2.4.5 其它小型仪器.....	90
参考文献.....	90

第三章 两相法制备 Au、Ag、Pt、Pd 纳米粒子及其在 Au 修饰电极上的锚定.....93

§ 3.1 前言.....	93
§ 3.2 强保护剂巯基分子制备 Au、Ag、Pt 和 PdNPs.....	95
§ 3.2.1 实验合成路线.....	95
§ 3.2.2 TA 保护的 Au、Ag、Pt 和 Pd 纳米粒子的合成.....	96
§ 3.2.3 MPA 保护的 Au、Ag、Pt 和 Pd 纳米粒子的合成.....	98
§ 3.3 弱保护剂 TOAB 制备 Au、Ag、Pt 和 PdNPs.....	101
§ 3.3.1 实验过程及现象.....	101
§ 3.3.2 NaBH ₄ 的量和加入速度的影响.....	102
§ 3.3.3 Au ³⁺ 在 TOAB 中的搅拌时间对 AuNPs 形貌的影响.....	104
§ 3.3.4 弱保护剂 TOAB 制备 Ag、Pt 和 PdNPs.....	105
§ 3.4 纳米粒子在 SAM 修饰的电极表面的锚定.....	107
§ 3.4.1 双端硫醇 SAM 层在电极表面的修饰.....	107
§ 3.4.2 纳米粒子在电极 SAM 层上的组装.....	113
§ 3.4.3 组装有纳米粒子的 SAM 电极的及表征.....	113
§ 3.5 本章小结.....	119
参考文献.....	121

第四章 金属纳米粒子对非电活性 SAM 层电子转移能力增强的机理研究.....126

§ 4.1 前言.....	126
----------------------	------------

§ 4.2 Au-alkanedithiol-NPs 构型的电化学外球反应.....	127
§ 4.2.1 电化学外球反应的电荷转移.....	127
§ 4.2.2 不同裸金属电极上 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 探针分子的电化学行为.....	129
§ 4.2.3 金基底上修饰的 Au 纳米粒子及其尺寸对 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 电化学行为的影响.....	132
§ 4.2.4 不同基底电极上金纳米粒子对 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 电化学的影响.....	133
§ 4.2.5 金基底上不同纳米粒子 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 的电化学行为比较.....	134
§ 4.3 Au-octanedithiol-NPs 构型的电化学内球反应.....	137
§ 4.3.1 $\text{SH}(\text{CH}_2)_6\text{Fc}$ 在裸电极上的电化学行为.....	138
§ 4.3.2 纳米粒子对 Au-octanedithiol-NPs-Fc 体系的电化学行为.....	141
§ 4.3.3 烷烃硫醇 SAM 层碳链长度对电子转移速率的影响.....	143
§ 4.3.4 基底电极对 PdNPs 在二茂铁体系中的电化学行为的影响.....	148
§ 4.3.5 金属纳米粒子对二茂铁体系长程电子转移增强机理的分析.....	149
§ 4.4 本章小结.....	156
参考文献.....	158

第五章 金属纳米粒子对细胞色素 C 电子转移的增强研究.....163

§ 5.1 前言.....	163
§ 5.2 裸 Au 电极及 TA 修饰的 Au 电极上的 Cyt.c 的直接电子转移.....	163
§ 5.3 金属纳米粒子对 Cyt.c 直接电子转移增强的研究电子转移.....	164
§ 5.3.1 Cyt.c 在纳米粒子(Au、Pt、Pd 和 AgNPs)电极上的固定.....	164
§ 5.3.2 Au-SAM-NPs-TA-Cyt.c 构型的电化学行为.....	165
§ 5.3.3 纳米粒子对 Cyt.c 电子转移增强的机理探究.....	168
§ 5.4 纳米粒子覆盖度对 Cyt.c 直接电子转移的影响.....	171
§ 5.4.1 纳米粒子覆盖度的 STM 表征.....	171
§ 5.4.2 纳米粒子覆盖度对 Cyt.c 的电化学行为的影响.....	172
§ 5.5 纳米粒子粒径对 Cyt.c 直接电子转移的影响.....	173
§ 5.5.1 纳米粒子粒径对 Cyt.c 的电化学行为的影响.....	173
§ 5.5.2 纳米粒子尺寸效应.....	175
§ 5.6 桥接分子对 Cyt.c 直接电子转移的影响.....	176
§ 5.6.1 桥接分子对 Cyt.c 的直接电化学行为的影响.....	176

§ 5.6.2 桥接分子的影响因素.....	177
§ 5.7 纳米粒子对 Cyt.c 电化学行为稳定性的研究.....	179
§ 5.8 本章小结.....	181
参考文献.....	183
第六章 硫醇 SAM 诱导还原法构筑表面单原子层纳米团簇的研究.....	187
§ 6.1 前言.....	187
§ 6.2 Au (111) 硫醇 SAM 层上纳米尺度团簇的诱导构筑.....	188
§ 6.2.1 实验方法.....	188
§ 6.2.2 Au、Ag、Pt 和 Pd 纳米团簇的形成及其 STM 表征.....	189
§ 6.2.3 Au、Ag、Pt 和 Pd 纳米团簇的电化学行为.....	192
§ 6.3 纳米团簇形貌的影响因素.....	193
§ 6.3.1 金属前躯体浓度的影响.....	193
§ 6.3.2 浸泡时间的影响.....	194
§ 6.4 巯基诱导还原纳米团簇的证据.....	197
§ 6.4.1 XPS 表征.....	197
§ 6.4.2 巯基诱导还原金属团簇的 TEM 证据.....	199
§ 6.4.3 巯基诱导 M^{n+} 还原的机理猜测.....	199
§ 6.5 纳米团簇在 SAM 层上的原位 STM 表征.....	201
§ 6.5.1 纳米团簇在 SAM 层上的氧化过程.....	201
§ 6.5.2 纳米团簇在 SAM 层上的脱附过程.....	202
§ 6.6 SAM-团簇修饰电极上细胞色素 C 的直接电化学.....	203
§ 6.6.1 Au 纳米团簇对 Cyt. c 长程电子转移的增强.....	204
§ 6.6.2 Pt 和 Pd 纳米团簇对 Cyt. c 长程电子转移的增强.....	205
§ 6.6.3 纳米团簇对 Cyt. c 长程电子转移速率的计算.....	206
§ 6.6.4 纳米团簇修饰电极上 Cyt. c 直接电化学行为的稳定性.....	208
§ 6.7 本章小结.....	210
参考文献.....	211
作者在学期间发表和交流的论文.....	216
致谢.....	218

Table of Contents	
Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
§ 1.1 Basic theory of electron transfer	1
§ 1.1.1 The research significance and category of electron transfer.....	1
§ 1.1.2 The theoretical model for electron transfer.....	3
§ 1.1.3 Affect factors of the rate of electron transfer reaction.....	7
§ 1.1.4 The field of research for electron transfer.....	9
§ 1.2 Synthesis metal nanoparticles and its modification on electrodes	14
§ 1.2.1 Synthesis of nanoparticles.....	14
§ 1.2.2 Modification nanoparticles onto Au electrodes.....	18
§ 1.2.3 Application of the nanoparticles modification electrodes.....	22
§ 1.2.4 Characterization techniques of the nanoparticles modification electrode.....	26
§ 1.3 Enhancement of Metal nanoparticles for the long range electron transfer	28
§ 1.3.1 Basic properties of metal nanoparticles.....	28
§ 1.3.2 Nanoparticles enhancement electron transfer for non-active alkane SAM layer.....	30
§ 1.3.3 Nanoparticles enhancement the electron transfer for the process of long range electron transfer.....	37
§ 1.4 Objective and experimental program of this thesis	41
References	44
Chapter 2 Experimental	72
§ 2.1 Reagents, Gases and conventional instruments	72
§ 2.1.1 Gases.....	72
§ 2.1.2 Conventional instruments and their cleaning.....	73
§ 2.2 Electrode materials	74
§ 2.2.1 Single crystal electrode.....	74
§ 2.2.2 Polycrystal electrode for electrochemical experiments.....	77

§ 2.2.3 Counter electrode and reference electrode.....	77
§ 2.3 cell and redox system.....	78
§ 2.3.1 Cell.....	78
§ 2.3.2 Redox.....	80
§ 2.4 Apparatus and experimental method.....	81
§ 2.4.1 Electrochemical method.....	81
§ 2.4.2 STM method	83
§ 2.4.3 TEM characterization	87
§ 2.4.4 XPS characterization	89
§ 2.4.5 Others little instruments.....	90
References.....	90

Chapter 3 Au, Ag, Pt, Pd nanoparticle used two phase method and them anchoring on Au electrodes.....93

§ 3.1 Preface.....	93
§ 3.2 Synthesis Au, Ag, Pt and Pd nanoparticle protected by strong agent.....	95
§ 3.2.1 The route of synthesis.....	95
§ 3.2.2 Synthesis Au, Ag, Pt and Pd nanoparticle protected by TA.....	96
§ 3.2.3 Synthesis Au, Ag, Pt and Pd nanoparticle protected by MPA.....	98
§ 3.3 Synthesis Au, Ag, Pt and Pd nanoparticle protected by weak agent of TOAB.....	101
§ 3.3.1 The process and phenomenon of the experiment.....	101
§ 3.3.2 Effect of the amount and the adding speed of NaBH ₄	102
§ 3.3.3 Effect of the morphology of NPs for the stirring time of thmixing Au ³⁺ solution with TOAB.....	104
§ 3.3.4 Ag, Pt and Pd nanoparticles protected by TOAB.....	105
§ 3.4 Anchoring and characterization nanoparticles on electrodes.....	107
§ 3.4.1 Au electrode modification with dithiol SAM	107
§ 3.4.2 Nanoparticles assembling on SAM layer modified on Au electrode.....	113
§ 3.4.3 Characterization of nanoparticles anchoring on SAM layer.....	113
§ 3.5 Summary.....	119
References.....	121

Chapter 4 The mechanism of nanoparticles enhancement electron transfer through non-electroactive SAM layer on gold electrode.....126

§ 4.1 Preface.....126

§ 4.2 The outer-sphere electrode reaction in system of Au-alkanedithiol-NPs

Ru(NH₃)₆Cl₃.....127

§ 4.2.1 The electrode reaction of the out sphere electrode reaction.....127

§ 4.2.2 The electrochemical behavior of different bare electrodes.....129

§ 4.2.3 Effect of the electrochemical behavior of Ru(NH₃)₆Cl₃ for AuNPs assembled on electrode.....132

§ 4.2.4 Effect of the electrochemical behavior of Ru(NH₃)₆Cl₃ for the substrate electrode.....133

§ 4.2.5 Comparison the electron transfer of different nanoparticles assembled on Au electrode.....134

§ 4.3 The inner-sphere electrode reaction in system of Au-octanedithiol-NPs.....137

§ 4.3.1 The electrochemical behavior of SH(CH₂)₆Fc on bare electrode.....138

§ 4.3.2 The electrochemical behavior of different nanoparticles for the system of Au-octanedithiol-NPs-Fc.....141

§ 4.3.3 Effect of the length of SAM on electron transfer.....143

§ 4.3.4 Effect of the materials of substrate electrode in the system of Fc.....148

§ 4.3.5 Mechanism of nanoparticles enhancement the electron transfer for the inner-sphere electrode reaction.....149

§ 4.4 Summary.....156

References.....158

Chapter 5 The enhancement of electron transfer for Cytochrome c by metal nanoparticles.....163

§ 5.1 Preface.....163

§ 5.2 The directly electron transfer of Cyt.c on bare and TA modified gold electrodes.....163

§ 5.3 The research of nanoparticles enhancement electron transfer for Cytochrome c.	164
§ 5.3.1 Cyt.c modification on Au, Ag, Pt and PdNPs electrodes.....	164
§ 5.3.2 Electrochemical behavior of nanoparticles in system of Au-SAM-NPs-TA- Cyt.c.....	165
§ 5.3.3 Mechanism of nanoparticles enhancement the electron transfer of Cyt.c.....	168
§ 5.4 Effect of the coverage of nanoparticles on Cyt.c' electron transfer.....	171
§ 5.4.1 STM characterization of the coverage of nanoparticles.....	171
§ 5.4.2 Effect of the electrochemical characterization of the coverage of nanoparticles.....	172
§ 5.5 The size effect of nanoparticles on Cyt.c' directly electron transfer.....	173
§ 5.5.1 The size effect of nanoparticles for electrochemical behavior of Cyt.c.....	173
§ 5.5.2 The analysis of the size effect.....	175
§ 5.6 Effect of linker molecular on Cyt.c' electron transfer.....	176
§ 5.6.1 Electrochemical behavior of different linker molecules.....	176
§ 5.6.2 The analysis of the effect of linker molecules.....	177
§ 5.7 The stability of electrochemical behavior of Cyt.c.....	179
§ 5.8 Summary.....	181
References.....	183

Chapter 6 The research of the construction of monoatomic clusters layer on SAM by thiol-induced spontaneous chemical reduction.....187

§ 6.1 Preface.....	187
§ 6.2 The construction of nanoclusters on SAM by thiol-induced reduction.....	188
§ 6.2.1 The method of experiment.....	188
§ 6.2.2 The construction and STM characterization for Au, Ag, Pt and Pd clusters...	189
§ 6.2.3 Electrochemical behavior of Au, Ag, Pt and Pd clusters.....	192
§ 6.3 Impact factors of the morphology of nanoclusters.....	193
§ 6.3.1 The effect of the concentration of metal ion solution.....	193
§ 6.3.2 The effect of the immersion time.....	194

§ 6.4 The evidence of clusters reduced by thiol.....	197
§ 6.4.1 XPS characterization of metal clusters on the SAM.....	197
§ 6.4.2 TEM characterization of metal clusters on the SAM.....	199
§ 6.4.3 The hypothesis of M^{n+} reduction induced by thiol.....	199
§ 6.5 In-situ STM characterization of clusters on the end of SAM.....	201
§ 6.5.1 The process of oxidation of clusters.....	201
§ 6.5.2 The process of desorption of clusters.....	202
§ 6.6 The direct electron transfer of Cyt. c enhanced by clusters.....	203
§ 6.6.1 Au clusters enhancement the electron transfer of Cyt.c.....	204
§ 6.6.2 Pt and Pd clusters enhancement the electron transfer of Cyt.c.....	205
§ 6.6.3 The rate of long-range electron transfer of Cyt.c enhanced by clusters	206
§ 6.6.4 The stability of the electron transfer of Cyt.c enhanced by clusters.....	208
§ 6.7 Summary.....	210
References.....	211
 Publications during Ph. D Study.....	 216
Acknowledgements.....	218

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

金属纳米粒子因具有独特的化学、物理及电学性能而在界面电子转移和生物电化学反应中具有优异的表现。纳米粒子作为中继，介导非电活性分子组装层及增强金属氧化还原蛋白的长程电子转移一直是研究的热点。因修饰非电活性的烷基硫醇分子自组装层（SAM）而呈现出电化学惰性的电极体系，当在 SAM 层上引入金属纳米粒子而形成 Au-alkanedithiol-NPs 的构型后，电子转移的通路立刻被打开，重新恢复类似裸金电极上的电化学反应。可见，在该构型中，纳米粒子对非导电性分子的 SAM 层上的电子输运起着重要作用。但迄今为止，实验和理论研究皆选用外球反应探针分子，而且所涉猎的纳米粒子大多数为 AuNPs，造成研究体系的局限性，因而对金属纳米粒子的电子转移的中继作用机制和规律尚不清楚。

事实上，在 Au-alkanedithiol-NPs-Redox 体系中，纳米粒子作为电子传递的中继，桥接分子（SAM）上的电子输运和 redox 的电化学电荷转移二者皆可能成为速控步骤，或者两者共同成为速率控制步骤，而长程表观电荷转移速率由速控步骤的速率（及电子转移较慢的过程）决定。redox 反应的速率常数与 redox 分子的反应类型（内球或外球反应）有关。外球反应探针分子，如 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ，具有较高的能垒，其电化学电荷转移的速率比电子在 Au-alkanedithiol-NPs 上传递得要慢得多，因而成为电子转移的速率控制步骤。若能运用速率常数较快的内球反应的 redox 为探针分子，使得电极与纳米粒子之间的电子转移过程成为或者部分成为速控步骤，有助于揭示纳米粒子对长程电子转移的中继作用机制和规律。

本论文针对电极-SAM-NPs-Redox 体系，采用不同链长的烷基硫醇的 SAM 层，以 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 和 $\text{SH}-(\text{CH}_2)_6\text{-Fc}$ 分别作为外球和内球反应的二类 redox 探针分子体系，分别研究不同化学性质的 Au、Pt 和 PdNPs 作为电子传递的中继作用。通过比较不同体系的电化学界面电荷转移的表观速率常数，揭示纳米粒子对长程电子转移的中继规律和机理。同时，运用纳米粒子组装的电极（Au-alkanedithiol-NPs）研究了其增强细胞色素 C 和电极之间电子转移的直接电化学反应。本论文主要研究内容和结果如下：

1. 采用 Brust-Schiffrin' 两相合成法，制备了由强保护剂 TA 和 MPA 以及

弱保护剂四辛基溴化铵 (TOAB) 稳定的 Au、Pd、Ag 和 Pt 纳米粒子。以 TA 和 MPA 为保护剂时, 其与金属离子的投料比对、还原剂 NaBH_4 的量以及添加速度对纳米粒子的尺寸和单分散性有一定的关系。另外, 除还原作用外, NaBH_4 还起到了调节溶液 pH 的作用, 使得制备的纳米粒子较容易从有机相转移至水相。在 TOAB 为保护剂制备金属纳米粒子过程中, 讨论了 NaBH_4 的量、 NaBH_4 的添加速度以及 Au^{3+} 在 TOAB 中的搅拌时间等因素对纳米粒子形貌的影响。

2. 采用浸泡自组装的方式, 成功将 TOAB 保护的 Au, Ag, Pt 和 Pd 纳米粒子锚定在 SAM 表面, 形成电极-SAM-NPs 构型。STM 和 AFM 的图像显示, 在合适浓度的纳米粒子溶液中浸泡一定时间, 纳米粒子在硫醇 SAM 层上紧密排列, 而且没有团聚现象。 H_2SO_4 溶液中的循环伏安结果和 XPS 元素分析证实了纳米粒子成功修饰在电极表面的 SAM 层上。相反, MPA 和 TA 稳定的纳米粒子因自身的保护剂难以被电极上的巯基替换而不易被锚定。

3. 以 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 外球反应作为探针分子, 研究了 Au-alkanedithiol-NPs... $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 构型中, 不同化学性质的金属纳米粒子 (AuNPs, PdNPs 和 PtNPs) 体系的电化学行为。结果表明, Au, Pt 和 Pd 纳米粒子上的电化学行为与裸金电极非常相似, 电子转移的速率约为 $6.2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ 。而且, 基底电极的性质和纳米粒子粒径等对 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 探针分子的电化学行为的影响都较小, 该现象说明此反应中电化学电荷转移为速控步骤, 硫醇 SAM 上的电子输运的速率常数远大于电化学电荷转移速率常数, 因此以 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 作为外球反应的探针分子时, 无法体现金属纳米粒子的性质对长程电子转移规律的影响。

4. 以巯基化烷基二茂铁 ($\text{SH}(\text{CH}_2)_6\text{Fc}$) 内球反应作为探针分子, 研究了 Au-alkanedithiol-NPs- $\text{SH}(\text{CH}_2)_6\text{Fc}$ 构型中不同化学性质的金属纳米粒子 (AuNPs, PdNPs 和 PtNPs) 体系的电化学行为。对指定长度的 SAM, AuNPs、PtNPs 和 PdNPs 对桥接分子的电子输运的快慢程度不同, 由 Laviron 公式计算得到三者电子转移的速率分别为 1400, 720 和 90 s^{-1} 。可见, 在内球反应中不同纳米粒子组装的电极对电子转移的能力有明显的区别, AuNPs 对电子传递的能力最强, PtNPs 次之, 而 PdNPs 最差。纳米粒子费米能级和桥接分子 LUMO、HOMO 轨道的电子耦合作用与纳米粒子和桥接分子锚定基团的化学键合作用对电子转移速率的影响较大。另外, PdNPs 在 Pd 电极上比其在异质 Au 电极上的电子

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库